

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-262821

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

C08F 32/04  
C08F 4/642  
C08F 4/642

(21)Application number : 03-283750

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1991

(72)Inventor : OKAMOTO TAKUJI  
MATSUMOTO JUNICHI  
WATANABE MASAMI

(30)Priority

Priority number : 02267815  
03 35050Priority date : 05.10.1990  
06.02.1991Priority country : JP  
JP

## (54) PRODUCTION OF CYCLOOLEFIN POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a cycloolefin homopolymer or a cycloolefin/ $\alpha$ -olefin copolymer at good efficiency without the necessity for conducting ring opening and using a large amount of an organometallic compound.

CONSTITUTION: A cycloolefin is homopolymerized or copolymerized with an  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst mainly consisting of a transition metal compound (A) and a compound (B) which can form an ionic complex by reaction with the transition metal compound or mainly consisting of A, B and an organoaluminum compound (C).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3207891

[Date of registration] 06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平5-262821

(43) 公開日 平成5年(1993)10月12日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C08F 32/04	MNV	7242-4J
4/642	MFG	9053-4J
	MFH	9053-4J

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全20頁)

(21) 出願番号 特願平3-283750

(22) 出願日 平成3年(1991)10月4日

(31) 優先権主張番号 特願平2-267815

(32) 優先日 平2(1990)10月5日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-35050

(32) 優先日 平3(1991)2月6日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 岡本 卓治  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 松本 淳一  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 渡辺 正美  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

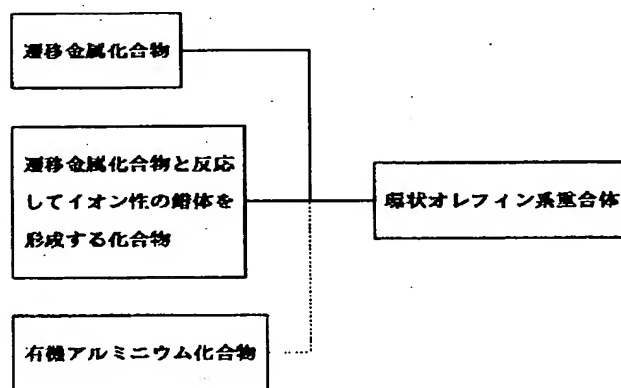
【目的】 大量の有機金属化合物を用いることなく、しかも環状オレフィンが開環することなく重合した環状オレフィン単独重合体又は環状オレフィン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を効率良く製造する。

【構成】 下記化合物(A)及び(B)を主成分とする触媒又は下記化合物(A)、(B)及び(C)を主成分とする触媒を用いて環状オレフィンの単独重合又は環状オレフィンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合を行なう。

(A) 遷移金属化合物

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物

(C) 有機アルミニウム化合物



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化合物(A)及び(B)を主成分とする触媒を用いて環状オレフィンの単独重合又は環状オレフィンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合を行なうことを特徴とする環状オレフィン系重合体の製造方法。

(A) 遷移金属化合物

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物

【請求項2】 下記化合物(A)、(B)及び(C)を主成分とする触媒を用いて環状オレフィンの単独重合又は環状オレフィンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合を行なうことを特徴とする環状オレフィン系重合体の製造方法。

(A) 遷移金属化合物

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【請求項3】 化合物(A)が周期律表のIVB族又はVI族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 化合物(A)が周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有するシクロペンタジエニル遷移金属化合物である請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 化合物(A)が下記一般式  

$$M^1 R^1 R^2 R^3 R^4$$

【式中、 $M^1$ は周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ $\sigma$ 結合性の配位子、キレート性の配位子又はルイス塩基を示し、これらは互いに同一のものであってもよく、異なるものであってもよい。】で示される遷移金属化合物である請求項3記載の製造方法。

【請求項6】 化合物(B)がカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物である請求項1、2、3、4又は5記載の製造方法。

【請求項7】 化合物(B)が周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VII族、IIA族、IB族、IIA族、IIB族及びVIIA族から選ばれる元素を含むカチオンと複数の基が周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる化合物である請求項5記載の製造方法。

【請求項8】 下記一般式  

$$M^1 R^1 R^2 R^3 R^4$$

【式中、 $M^1$ は周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ $\sigma$ 結合性の配位子、キレート性の配位子又はルイス塩基を示し、これらは互いに同一のものであってもよく、異なるものであってもよい。】で示される遷移金属化合物と、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物とを主成分とする触媒。

【請求項9】 請求項8記載の触媒と、有機アルミニウ

ム化合物とを主成分とする触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、環状オレフィン系重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、環状オレフィンが開環することなく重合した環状オレフィン単独重合体及び環状オレフィン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

10 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】環状オレフィンがチグラ・ナツタ触媒で重合することは知られているが、得られるのは多くの場合開環重合体である。これに対し、環状オレフィンを開環させることなく重合する手段として、下記(a)～(e)の例がある。

(a) 特開昭64-66216号公報には、環状オレフィンを開環させることなくアイソタクチックに重合させる手段として、立体剛性メタロセン化合物、特にエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドとアルミノキサンとからなる触媒を用いる方法が記載されている。

20 (b) 特開昭61-271308号公報には、環状オレフィンと $\alpha$ -オレフィンとを環状オレフィンを開環させることなく共重合する手段として、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いる方法が記載されている。

【0003】(c) 特開昭61-221206号公報、特開昭64-106号公報には、環状オレフィンと $\alpha$ -オレフィンとを環状オレフィンを開環させることなく共重合する手段として、遷移金属化合物とアルミノキサンとからなる触媒を用いる方法が記載されている。(d) 特開昭62-252406号公報には、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いてエチレン含量が40～90モル%のエチレン・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが記載されている。

30 (e) 特開平3-45612号公報には、特定のメタロセン化合物とアルミノキサンとからなる触媒を用いて多環式オレフィンのホモポリマー及びコポリマーを製造する方法が開示されている。

【0004】しかし、上述した(a)及び(c)の重合方法は、いずれもアルミノキサンを多量に用いるため、重合後の生成物中に多量の金属が残留し、劣化、着色等の原因となる。そのため、重合後に生成物の脱灰を十分に行なわなければならないなど、生産性等の点で問題がある。また、(b)、(d)の触媒は、活性が極めて低いという欠点がある。しかも、(d)の触媒で得られるエチレンがリッチな共重合体は明瞭な融点を有し、ランダム性が悪い。さらに、(e)の公報においては、環状オレフィンが40モル%以上の共重合体を製造できることが実施例で示されていないと共に、アルミノキサンを多量に用いる欠点も有している。

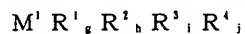
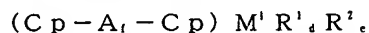
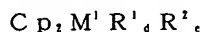
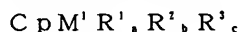
40 【0005】一方、カチオン性の遷移金属錯体によるオ

レフィンの重合については古くから研究されており、下記(f)～(h)に示すように多数の報告がなされているが、いずれの方法にも問題がある。

(f) Nattaらは、チタノセンジクロライド／トリエチルアルミニウムを触媒としてエチレンが重合することを報告している(J. Polymer Sci., 26, 120(1964))。また、Breslowらは、チタノセンジクロライド／ジメチルアルミニウムクロライド触媒によるエチレンの重合を報告している(J. Am. Chem. Soc., 79, 5072(1957))。さらに、Dyachkovskiiらは、チタノセンジクロライド／ジメチルアルミニウムクロライド触媒によるエチレンの重合活性は、チタノセンモノメチルカチオンによるものであることを示唆している(J. Polymer Sci., 16, 2333(1967))。しかし、これらの方法におけるエチレン活性は極端に低いものである。

【0006】(g) Jordanらは、ジルコノセンジメチルとテトラフェニル硼酸銀との反応により〔ビスシクロペンタジエニルジルコニウムメチル(テトラヒドロフラン)〕〔テトラフェニル硼酸〕を合成、単離するとともに、それによるエチレンの重合を報告している(J. Am. Chem. Soc., 108, 7410(1986))。また、Jordanらは、ジルコノセンジベンジルとテトラフェニル硼酸フェロセニウムとの反応により、〔ビスシクロペンタジエニルジルコニウムベンジル(テトラヒドロフラン)〕〔テトラフェニル硼酸〕を合成、単離している(J. Am. Chem. Soc., 109, 4111(1987))。しかし、これらの触媒は、エチレンがわずかに重合することが確認されたものの、その重合活性は極端に低いものである。

【0007】(h) Turnerらはテトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラトリル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムなどの特定のアミンを含有した硼素錯体とメタロセン化合物を触媒とした $\alpha$ -オレフィンの重合方法を提案している(特表平1-502036号公報)。しかし、これらの公報には、環状オレフィンの重合又は $\alpha$ -オレフィンと環状オレフィンとの共重合に関する記載はない。また、これらの方法は活性が著しく低く、工業



【0012】〔(I)～(IV)式中、 $\text{M}^1$ はTi, Zr又はHf原子を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20

的に使用できるものではない。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、大量の有機金属化合物を用いることなく、しかも環状オレフィンが開環することなく重合した環状オレフィン単独重合体又は環状オレフィン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を効率良く製造することができる方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、上記目的を達成するため、環状オレフィンの単独重合又は環状オレフィンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合を、下記化合物(A)及び(B)を主成分とする触媒又は下記化合物(A)、(B)及び(C)を主成分とする触媒を用いて行なう環状オレフィン系重合体の製造方法を提供する。

(A) 遷移金属化合物

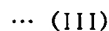
(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

なお、図1に本発明製造方法を示す。本発明において、化合物(A)としては、遷移金属化合物を使用する。ここで、遷移金属化合物としては、周期律表のIVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族に属する遷移金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。上記遷移金属として、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム、白金などが好ましく、中でもジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジウムが好ましい。

【0011】このような遷移金属化合物としては、種々のものが挙げられるが、特にIVB族、VIII族の遷移金属を含む化合物、中でも周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)を含有する化合物を好適に使用することができ、特に下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物又はこれらの誘導体あるいは下記一般式(IV)で示される化合物又はこれらの誘導体が好適である。



のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、けい素原子を含む置換基などの $\sigma$ 結合性の配位子、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基などのキレート性の配位子又はルイス塩基等の配位子を示し、Aは共有結合による架橋を示す。a, b及びcはそれぞれ0～3の整数、d及びeはそれぞれ0～2の整数、fは0～6の整数、g, h, i及びjはそれぞれ0～4の整数を示す。 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 及

びR'はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1~20のアルキル基が好ましい。(II)式及び(III)式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。]

・【0013】上記(I)~(III)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。R'~R'の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1~20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、2,2'-ビピリジン、フェナントリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソプレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。Aの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1,1'-シクロヘキシル架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が挙げられる。

【0014】このような化合物として、例えば下記のもの及びこれら化合物のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

#### (I) 式の化合物

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジル

コニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、

#### 【0015】(II) 式の化合物

ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、

#### 【0016】(III) 式の化合物

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビ

ス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、[フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロペンチル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム

【0017】上記一般式(I), (II), (III)で示されるシクロペンタジエニル化合物以外のものも効果を損なうものではない。そのような化合物の例としては前記(IV)式の化合物が挙げられ、例えば、テトラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラブromoジルコニウム、ブトキシトリクロロジルコニウム、ジブトキシジクロロジルコニウム、ビス(2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジメチルジルコニウム、ビス(2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジクロロジルコニウム、ジルコニウムビス(アセチルアセトナート)、あるいはこれらのジルコニウムをハフニウム、チタニウムに置き換えた化合物などのアルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子の1種又は2種以上を持つジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、チタニウム化合物が挙げられる。

【0018】また、VIII族の遷移金属を含む遷移金属化合物としては特に制限はなく、クロム化合物の具体例としては、例えば、テトラメチルクロム、テトラ(*t*-ブトキシ)クロム、ビス(シクロペンタジエニル)クロム、ヒドリドトリカルボニル(シクロペンタジエニル)クロム、ヘキサカルボニル(シクロペンタジエニル)クロム、ビス(ベンゼン)クロム、トリカルボニルトリス(ホスホン酸トリフェニル)クロム、トリス(アリル)クロム、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム、クロムトリス(アセチルアセトナート)等が挙げられる。

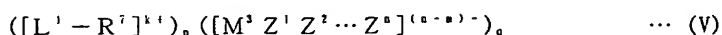
【0019】マンガ化合物の具体例としては、例えば、トリカルボニル(シクロペンタジエニル)マンガ、ペンタカルボニルメチルマンガ、ビス(シクロペンタジエニル)マンガ、マンガビス(アセチルアセトナート)等が挙げられる。

【0020】ニッケル化合物の具体例としては、例えば、ジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジプロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、二窒素ビス(ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル)、クロロヒドリドビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル、クロロ(フェニル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジメチルビス(トリメチルホスフィン)ニッケル、ジエチル(2, 2'-ビピリジル)ニッケル、ビス(アリル)ニッケル、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ニッケル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ニッケル、アリル(シクロペンタジエニル)ニッケル、(シクロペンタジエニル)(シクロオクタジエン)ニッケルテトラフルオロ硼酸塩、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル、ニッケルビスアセチルアセトナート、アリルニッケルクロライド、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、塩化ニッケル、 $(C_6H_5)_2Ni\{OC(C_6H_5)CH=P(C_6H_5)_2\}_2\{P(C_6H_5)_3\}$ 、 $(C_6H_5)_2Ni\{OC(C_6H_5)C(SO_3Na)=P(C_6H_5)_2\}_2\{P(C_6H_5)_3\}$ 等が挙げられる。

【0021】パラジウム化合物の具体例としては、例えば、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ビス(イソシアン化*t*-ブチル)パラジウム、パラジウムビス(アセチルアセトナート)、ジクロロ(テトラフェニルシクロブタジエン)パラジウム、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム、アリル(シクロペンタジエニル)パラジウム、ビス(アリル)パラジウム、アリル(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム、テトラフルオロ硼酸塩、(アセチルアセトナート)

(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、テトラキス(アセトニトリル)パラジウムニテトラフルオロ硼酸塩等が挙げられる。

【0022】次に、化合物(B)としては、遷移金属化合物(A)と反応してイオン性の錯体を形成する化合物であればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することができる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、下記式(V)あるいは(VI)で示される化合物を好適に使用することができる。





(但し、 $L^1$  は  $M^1$ ,  $R^1 R^2 M^1$ ,  $R^1 O$ , C 又は  $R^{11} M^1$  である)

【0023】〔(V), (VI) 式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $M^1$  及び  $M^1$  はそれぞれ周期律表のVB族, VIB族, VII族, VIII族, IB族, IIB族, IIIA族, IVA族及びVA族から選ばれる元素、 $M^1$  及び  $M^1$  はそれぞれ周期律表のIIIB族, IVB族, VB族, VIB族, VIIB族, VII族, IIA族, IB族, IIA族, IIB族及びVIIA族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^n$  はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^n$  はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^1$  は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^1$  及び  $R^1$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{10}$  は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{11}$  はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 $m$  は  $M^1$ ,  $M^1$  の原子価で1~7の整数、 $n$  は2~8の整数、 $k$  は  $[L^1 - R^1]$ ,  $[L^2]$  のイオン価数で1~7の整数、 $p$  は1以上の整数、 $q = (p \times k) / (n - m)$  である。]

【0024】上記ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-プロモ-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾート等のエステル類等が挙げられる。 $M^1$  及び  $M^1$  の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sb等、 $M^1$  の具体例としてはLi, Na, Ag, Cu, Br, I, I<sub>2</sub>等、 $M^1$  の具体例としてはMn, Fe, Co, Ni, Zn等が挙げられる。 $Z^1 \sim Z^n$  の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基；炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ

基；炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-ターシャリ-ブチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基；炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基；ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I；有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。 $R^1$ ,  $R^{10}$  の具体例としては、先に挙げたものと同様なものが挙げられる。 $R^1$  及び  $R^1$  の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等のアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~5の整数で選ぶことができる。(V), (VI) 式の化合物の中では、 $M^1$ ,  $M^1$  が硼素であるものが好ましい。

【0025】(V), (VI) 式の化合物の中で、具体的には、下記のを特に好適に使用できる。

#### (V) 式の化合物

テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、

【0026】テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチ

ルアンモニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラエチルアンモニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（メチルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（ベンジルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸アニリニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチル（*m*-ニトロアニリニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチル（*p*-プロモアニリニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ピリジニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（*p*-シアノピリジニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（*N*-メチルピリジニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（*N*-ベンジルピリジニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（*O*-シアノ-*N*-メチルピリジニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（*p*-シアノ-*N*-メチルピリジニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（*p*-シアノ-*N*-ベンジルピリジニウム）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルスルホニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルホスホニウム、テトラ（3, 5-ジトリフ



（ $R^{11}$ は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基、Qは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基又はハロゲン原子を表わす。 $r$ は $1 \leq r \leq 3$ の範囲のものである。）式（VII）の化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチル

ルオロメチルフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、

#### 【0027】（VI）式の化合物

テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸（テトラフェニルボルフィリンマンガン）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1, 1'-ジメチルフェロセニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸アセチルフェロセニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸シアノフェロセニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルボルフィリンマンガン）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド）、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルボルフィリン亜鉛）、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、

【0028】また、（V）、（VI）式以外の化合物、例えばトリ（ペンタフルオロフェニル）砒素、トリ（3, 5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル）砒素、トリフェニル砒素等も使用可能である。

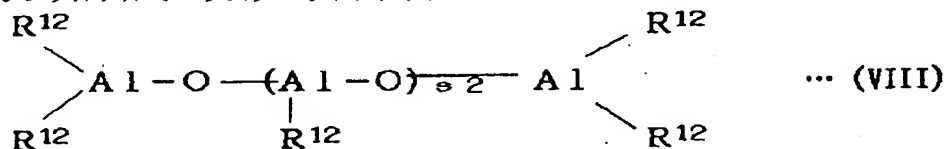
【0029】（C）成分である有機アルミニウム化合物としては、下記一般式（VII）、（VIII）又は（IX）で表わされるものが挙げられる。

... (VII)

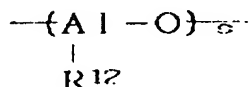
アルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0030】

【化1】



（ $R^{11}$ は式（VII）と同じものを示す。 $s$ は重合度を表わし、通常3~50である。）で表わされる鎖状アルミノキサン。



【0031】

【化2】

... (IX)



(R<sup>1</sup>は式(VII)と同じものを示す。また、sは重合度を表わし、好ましい繰返し単位数は3~50である。)で表わされる繰返し単位を有する環状アルキルアルミノキサン。(VII)~(IX)式の化合物の中で、好ましいのは(VII)式の化合物で、特に好ましいのは、(VII)式の化合物でr=3のもの、なかでもトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムである。

【0032】上記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

【0033】本発明で用いる触媒は、上記(A)成分と(B)成分あるいは上記(A)成分と(B)成分と(C)成分とを主成分とするものである。この場合、(A)成分と(B)成分との使用条件は限定されないが、(A)成分:(B)成分の比(モル比)を1:0.01~1:100、特に1:0.5~1:10、中でも1:1~1:5とすることが好ましい。また、使用温度は-100~250℃の範囲とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定することができる。

【0034】また、(C)成分の使用量は、(A)成分1モルに対し通常0~2,000モル、好ましくは5~1,000モル、特に好ましくは10~500モルである。(C)成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が重合体中に多量に残存し好ましくない。なお、触媒の使用態様には制限はなく、例えば(A)、(B)成分を予め接触させ、あるいはさらに接触生成物を分離、洗浄して使用してもよく、重合系内で接触させて使用してもよい。また、(C)成分は、予め(A)成分、(B)成分あるいは(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、重合系内で接触させてもよい。さらに、触媒成分は、モノマー、重合溶媒に予め加えたり、重合系内に加えることもできる。

【0035】本発明製造方法は、上記触媒を用いて環状オレフィンの単独重合又は環状オレフィンとα-オレフィンとの共重合を行なうものである。この場合、環状オレフィンとしては、例えば、下記のものを挙げることができる。シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の単環環状オレ

フィン; 3-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン等の置換単環環状オレフィン; ノルボルネン、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン、1,4,5,8-ジメタゾ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン等の多環環状オレフィン;

【0036】1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-クロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5,5-ジクロロノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネン、5,5,6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタゾ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタゾ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタゾ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン等の置換多環環状オレフィンこれらの中で特に好ましいのは、多環環状オレフィン、なかでもノルボルネン又はその誘導体である。

【0037】また、環状オレフィンとの共重合を行なうα-オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1等の炭素数2~25のものを好適に使用することができる。これらの中で特に好ましいのはエチレンである。さらに、本発明製造方法においては、必要に応じ、上記以外の共重合可能な不飽和単量体成分を使用してもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体として、具体的には、α-オレフィンのうち先に使用されていないもの、環状オレフィンのうち先に使用されていないもの、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン、プタジエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエン等の鎖状ジエン等を挙げることができる。

【0038】重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合などのいずれの方法を用いてもよい。また、バッチ法でも連続法でもよい。重合条件に関し、重合温度は-100~250℃、特に-50~200℃とすることが好ましい。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)あるいは原料モノマー/上記(B)成分(モル比)が1~10<sup>3</sup>、特に100~10<sup>4</sup>となるのが好ましい。さらに、重合時間は通常1分~10時間、反応圧力は常圧~100Kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは常圧~50Kg/cm<sup>2</sup>Gである。重合体の分子量の調節方法としては、各

触媒成分の使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合反応によることができる。

【0039】重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

【0040】本発明製造方法によって環状オレフィン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造を行なった場合、 $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位と環状オレフィンに由来する構造単位との比が0.1:99.9~99.9:0.1で、各構造単位がランダムに配列し、実質上線状である共重合体を得ることができる。共重合体の実質上線状であることは、本共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。この場合、通常、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~2.0 dl/gの共重合体を得ることができる。

【0041】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、物性測定は次のように行なった。

Mw, Mn, Mw/Mn

日本分光製GPC-880 [カラム; 東ソー製TSK GMH-6 $\times$ 1, 日立製作所製GL-A120 $\times$ 1, GL-A130 $\times$ 1], 溶媒; クロロホルム, 温度; 23℃, ポリスチレン換算で測定した。

極限粘度 $[\eta]$

135℃のデカリン中で測定した。

ノルボルネン含量

$^{13}\text{C}$ -NMRの30 ppm付近に現れるエチレンに基づくピークとノルボルネンの5及び6位のメチレンに基づくピークの和と32.5 ppm付近に現れるノルボルネンの7位のメチレン基に基づくピークとの比から求めた。

結晶化度

熱プレスにより作成した試験片を用い、室温においてX線回折法により求めた。

【0042】ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

測定装置として東洋ボールディング社製バイブロンII-EA型を用い、巾4mm, 長さ40mm, 厚さ0.1mmの測定片を昇温速度3℃/分、周波数3.5Hzで測定し、この時の損失弾性率(E'')のピークから求めた。

軟化温度(TMA)

共重合体を250℃に加熱して厚さ0.1mmのプレスシートを作成し、このシートより試験片を切出し、その軟化温度(TMA)を測定した。ただし、TMAは、セイコー電子社製、TMA-100を用いて、単位面積あたり3g/mm<sup>2</sup>の荷重をかけ、10℃/分の昇温速度で昇温し、シートが破断した際の温度とした。

結晶化温度

パーキンエルマー社製7シリーズのDSCによって、10℃/分で150℃まで昇温し、60秒保持後、10℃/分で-50℃まで降温して測定した。

引張特性

オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

全光線透過率、ヘイズ

デジタルヘイズコンピューター (DIGITAL HAZE COMPUTER) (スガ試験機株式会社製) を用いてJIS-K7105に準じて測定を行なった。

【0043】実施例1

(1) テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウムの調製  
プロモペンタフルオロベンゼン (152ミリモル) とブチルリチウム (152) ミリモルより調製したペンタフルオロフェニルリチウムを45ミリモルの三塩化硼素とヘキサン中で反応させた。トリ (ペンタフルオロフェニル) 硼素を白色固体として得た。得られたトリ (ペンタフルオロフェニル) 硼素 (41ミリモル) とペンタフルオロフェニルリチウム (41ミリモル) とを反応させることにより、テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウムを白色固体として単離した。次に、テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム (16ミリモル) とトリエチルアミン塩酸塩 (16ミリモル) とを水中で反応させることにより、テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウムを白色固体として12.8ミリモル得た。

【0044】生成物が目的生成物であることは、 $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMRで確認した。

$^1\text{H}$ -NMR (THF d<sub>5</sub>):

-CH<sub>3</sub>, 1.31 ppm

-CH<sub>2</sub>-, 3.27 ppm

$^{13}\text{C}$ -NMR:

-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, 150.7, 147.5, 140.7, 138.7, 137.4, 133.5 ppm

-CH<sub>2</sub>-, 48.2 ppm

-CH<sub>3</sub>, 9.1 ppm

【0045】(2) 触媒の調製

(シクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム1ミリモルとテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム1ミリモルとをトルエン50ml中で室温で4時間反応させた。溶媒を留去した後、固体を石油エーテル20mlで洗浄した。乾燥後トルエン50ml

1に溶解し、触媒溶液とした。

【0046】(3) 重合

100mlのフラスコ中にシクロペンテンを25ミリモル、触媒を遷移金属成分として0.05ミリモル、トルエンを25ml加え、20℃で4時間反応させた。反応混合物をメタノールにあげ、沈殿した白色固体を濾取後、メタノールで洗浄し乾燥した。収量は0.61gであった。重合活性は0.13kg/gZr (12Kg/mol-Zr)であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは8200、Mw/Mnは2.6であった。また、<sup>1</sup>H-NMRからは5.7ppmに炭素-炭素二重結合にもとづく吸収が認められず、さらに赤外吸収スペクトルから環を保持したまま重合していることがわかった。

【0047】実施例2

100mlのフラスコ中、シクロペンテン25ミリモル、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム0.05ミリモル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム0.05ミリモルをトルエン50ml中で反応させた。20℃で4時間反応させた後、反応混合物をメタノール100mlにあげた。白色沈殿を濾取し、メタノール50mlで洗った後減圧乾燥すると、0.58gの白色粉末が得られた。重合活性は0.13kg/gZr (12Kg/mol-Zr)であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは9400、Mw/Mnは2.6であった。

【0048】実施例3

100mlのフラスコ中、ノルボルネン25ミリモル(ただし、ノルボルネンは重合溶媒と同一の溶媒で70重量%に希釈して用いた。以下の実施例、比較例も同じである)、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム0.05ミリモル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム0.05ミリモルをトルエン50ml中で反応させた。20℃で4時間攪拌した後、反応混合物をメタノール100mlにあげると白色固体が沈殿した。これを濾取後乾燥すると、0.51gの固体が得られた。重合活性は0.11kg/gZr (10Kg/mol-Zr)であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは12000、Mw/Mnは2.3であった。

【0049】実施例4

500mlのガラス製容器に乾燥トルエン200mlとノルボルネン21ミリモルを装填後、エチレンガスを流通させ、50℃で10分間保持した。その後、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム0.05ミリモル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム0.05ミリモルを添加し、重合を開始した。50℃で1時間重合を行なった後、メタノールで重合を停止した。これを濾取し乾燥すると、1.8gの共重合体を得た。重合活性は0.39kg/gZr (36Kg/mol-Zr)であった。極限粘度[η]は1.3

8dl/g、ノルボルネン含量は12モル%であった。

【0050】実施例5

(1) 触媒の調製

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム1ミリモルとテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム1ミリモルとをトルエン50ml中において20℃で4時間反応させた。溶媒を留去した後、固体を石油エーテル20mlで洗浄した。乾燥後トルエン50mlに溶解し、触媒溶液とした。

【0051】(2) 重合

100mlのフラスコ中にシクロペンテンを25ミリモル、触媒を遷移金属成分として0.05ミリモル、トルエンを25ml加え、20℃で4時間反応させた。反応混合物をメタノールにあげ、沈殿した白色固体を濾取した。収量は0.84gであった。重合活性は0.18kg/gZr (16.8Kg/mol-Zr)であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは7800、Mw/Mnは2.8であった。また、<sup>1</sup>H-NMRからは5.7ppmに炭素-炭素二重結合にもとづく吸収が認められず、さらに赤外吸収スペクトルから環を保持したまま重合していることがわかった。

【0052】実施例6

100mlのフラスコ中、シクロペンテン25ミリモル、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム0.05ミリモル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム0.05ミリモルをトルエン50ml中で反応させた。20℃で4時間反応させた後、反応混合物をメタノール100mlにあげた。白色沈殿を濾取しメタノール50mlで洗った後、減圧乾燥すると、0.63gの白色粉末を得た。重合活性は0.14kg/gZr (12.6Kg/mol-Zr)であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは9000、Mw/Mnは2.7であった。

【0053】実施例7

100mlのフラスコ中において、ノルボルネン25ミリモル、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム0.05ミリモル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアンモニウム0.05ミリモルをトルエン50ml中で反応させた。20℃で4時間攪拌した後、反応混合物をメタノール100mlにあげると、白色固体が沈殿した。これを濾取後乾燥すると、0.49gの固体を得た。重合活性は0.11kg/gZr (9.8Kg/mol-Zr)であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは10500、Mw/Mnは2.1であった。

【0054】実施例8

テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムの代りにテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウムを用いた以外は実施例7と同様に行なった。収量は0.82gであった。重合活性は0.18

kg/g Zr (16.4 Kg/mol-Zr) であった。GPC による分子量測定の結果、Mwは9800、Mw/Mnは2.6であった。

#### 【0055】実施例9

テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウムの代りにテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀を用いた以外は実施例7と同様に行なった。収量は0.56gであった。重合活性は0.12 kg/g Zr (11.2 Kg/mol-Zr) であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは8900、Mw/Mnは2.4であった。

#### 【0056】実施例10

テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウムの代りにテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチルを用いた以外は実施例7と同様に行なった。収量は0.64gであった。重合活性は0.14 kg/g Zr (12.8 Kg/mol-Zr) であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは9100、Mw/Mnは2.3であった。

#### 【0057】実施例11

アルゴンで置換したガラス容器にトルエン100ml、シクロペンテン25ミリモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム0.01ミリモル、トリイソブチルアルミニウム0.2ミリモル、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム0.01ミリモルを添加し、20℃で1時間反応させた後、メタノールで反応を停止した。白色個体を濾取後乾燥し、0.85gの個体を得た。重合活性は0.93 kg/g Zr (85 Kg/mol-Zr) であった。GPCによる分子量測定の結果、Mwは11,000、Mw/Mnは2.3であった。

#### 【0058】実施例12

500mlのガラス製容器に乾燥トルエン200mlとノルボルネン25ミリモルを装填した後、エチレンガスを流通させ、50℃で10分間保持した。その後エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム0.01ミリモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム0.01ミリモルを添加し、重合を開始した。50℃で1時間重合を行なった後、メタノールで重合を停止した。これを濾取乾燥し、2.1gの共重合体を得た。重合活性は2.3 kg/g Zr (210 Kg/mol-Zr) であった。極限粘度 $[\eta]$ は1.40 dl/g、ノルボルネン含量は10モル%であった。

#### 【0059】実施例13

500mlのガラス製容器に乾燥トルエン200ml、ノルボルネン21ミリモル、トリイソブチルアルミニウム0.2ミリモル、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム0.01ミリモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム0.01ミリモルを添加し、50℃で10分間保持した。その後エ

チレンガスを流通させ、1時間重合を行なった。メタノールで重合を停止し、得られた共重合体を濾取後乾燥し、6.3gの固体を得た。重合活性は6.9 kg/g Zr (630 Kg/mol-Zr) であった。極限粘度 $[\eta]$ は2.15 dl/g、ノルボルネン含量は8モル%であった。

#### 【0060】実施例14

500mlのガラス製容器に乾燥トルエン200mlとノルボルネン25ミリモルを装填した後、エチレンガスを流通させ、50℃で10分間保持した。その後、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム0.05ミリモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム0.05ミリモルを添加し、重合を開始した。50℃で1時間重合を行なった後、メタノールで重合を停止した。これを濾取乾燥し、4.0gの共重合体を得た。重合活性は0.88 kg/g Zr (80 Kg/mol-Zr) であった。極限粘度 $[\eta]$ は1.36 dl/g、ノルボルネン含量は38モル%であった。

#### 20 【0061】比較例1

アルゴンで置換したガラス容器にトルエン100ml、シクロペンテン25ミリモル、アルミノキサン0.2ミリモル及びエチレンビス（インデニル）ジクロロジルコニウム0.05ミリモルを添加した。20℃で1時間反応させたが、重合体は得られなかった。

#### 【0062】比較例2

500mlのガラス製容器に乾燥トルエン200mlとノルボルネン21ミリモルを装填した後、エチレンガスを流通させ、20℃で10分間保持した。続いて、アルミノキサン0.2ミリモル、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム $1.25 \times 10^{-2}$ モルを添加して重合を開始し、20℃で1時間重合を行なったが、重合体は得られなかった。

#### 【0063】比較例3

500mlのガラス製容器に乾燥トルエン200mlとノルボルネン21ミリモルを装填した後、アルミノキサン0.2ミリモル、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム0.01ミリモルを加え、50℃で10分間保持した。その後エチレンガスを流通させ、1時間重合を行なったが、重合体は認められなかった。

#### 【0064】実施例15

(1)  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  の合成

(Jolly, W.L. The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1970, P487により合成) フェロセン (3.7g, 20.0ミリモル) と濃硫酸40mlとを室温で1時間反応させると、濃紺溶液が得られた。これを1リットルの水に投入して攪拌し、得られた深青色水溶液を $\text{Li} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (13.7g, 20.0mmol: J.Org

anometal. Chem., 2 (1964) 245の方法により合成) の水溶液 500 ml に加えた。落ちてきた淡青色沈殿を濾取し、水 500 ml で 5 回洗浄した後、減圧乾燥したところ、目的とした生成物 [テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム] 14.7 g (17 ミリモル) が得られた。

#### 【0065】 (2) 重合

1 リットルのオートクレーブに乾燥トルエン 400 ml、1、テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム 0.05 ミリモル、ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム 0.05 ミリモル、ノルボルネン 100 ミリモルを装填し、50℃、エチレン圧 5 kg/cm<sup>2</sup> で 4 時間重合したところ、5.3 g の共重合体を得た。重合活性は 1.2 kg/g Zr であった。ノルボルネン含量は 2 モル%、極限粘度  $[\eta]$  は 2.24 dl/g、結晶化度は 8% であった。

#### 【0066】 実施例 16

1 リットルのオートクレーブに乾燥トルエン 400 ml、1、トリイソブチルアルミニウム 0.6 ミリモル、テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム 0.03 ミリモル、ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム 0.03 ミリモル、ノルボルネン 200 ミリモルを装填し、50℃、エチレン圧 5 kg/cm<sup>2</sup> で 0.5 時間重合した後、メタノールで重合を停止した。これを濾取乾燥すると 71 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度は、それぞれ 26 kg/g Zr、7 モル%、2.10 dl/g、6% であった。

#### 【0067】 実施例 17

実施例 16 においてテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウムに代えてテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (1, 1'-ジメチルフェロセニウム) を用いた以外は同様に重合を行なったところ、64 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度は、それぞれ 23 kg/g Zr、7 モル%、1.72 dl/g、7% であった。

#### 【0068】 実施例 18

実施例 16 においてテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウムに代えてテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウムを用い、重合時間を 4 時間とした以外は同様に重合を行なったところ、30 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度は、それぞれ 11 kg/g Zr、7 モル%、1.54 dl/g、8% であった。

#### 【0069】 実施例 19

1 リットルのオートクレーブに乾燥トルエン 400 ml、1、トリイソブチルアルミニウム 0.4 ミリモル、テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (1, 1'-ジメチルフェロセニウム) 0.02 ミリモル、ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム 0.02 ミリモ

ル、ノルボルネン 260 ミリモルを装填し、50℃、エチレン圧 5 kg/cm<sup>2</sup> で 1 時間重合したところ、95 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度は、それぞれ 52 kg/g Zr、7 モル%、1.69 dl/g、7% であった。

#### 【0070】 実施例 20

実施例 16 においてノルボルネン仕込量を 250 ミリモル、重合温度を 70℃とした以外は同じ条件で重合を行なったところ、105 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度は、それぞれ 38 kg/g Zr、5 モル%、2.15 dl/g、8% であった。

#### 【0071】 実施例 21

実施例 20 においてノルボルネン仕込量を 350 ミリモルとした以外は同じ条件で重合を行なったところ、63 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度は、それぞれ 23 kg/g Zr、10 モル%、1.89 dl/g、5% であった。

#### 【0072】 実施例 22

実施例 16 においてビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムに代えてビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムを用い、重合時間を 4 時間とした以外は同じ条件で重合を行なったところ、85 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ 31 kg/g Zr、4 モル%、2.32 dl/g、9% であった。

#### 【0073】 実施例 23

実施例 16 においてビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムに代えてビス (シクロペンタジエニル) ジメチルハフニウムを用いた以外は同じ条件で重合を行なったところ、53 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ 10 kg/g Hf、7 モル%、1.77 dl/g、7% であった。

#### 【0074】 実施例 24

実施例 16 においてビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムに代えてビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウムを用いた以外は同じ条件で重合を行なったところ、74 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ 27 kg/g Zr、6 モル%、1.85 dl/g、8% であった。

#### 【0075】 実施例 25

実施例 22 においてビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムに代えてジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムを用いた以外は同じ条件で重合を行なったところ、39 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ 14 kg/g Zr、72 モル%、2.11 dl/g、0% であった。

## 【0076】比較例4

実施例15においてテトラ（ペンタフルオロフェニル）  
 硼酸フェロセニウムを用いなかった以外は実施例15と  
 同様に行なった。結果は重合体は得られなかった。

## 【0077】比較例5

実施例15においてビス（シクロペンタジエニル）ジメ  
 チルジルコニウムを用いなかった以外は実施例15と同  
 様に行なった。結果は重合体は得られなかった。

## 【0078】実施例26

実施例16においてビス（シクロペンタジエニル）ジメ  
 チルジルコニウムに代えてビス（シクロペンタジエニ  
 ル）ジメトキシジルコニウムを用いた以外は同じ条件で  
 重合を行なったところ、46gの共重合体を得た。重合  
 活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ  
 17kg/gZr、7モル%、2.74dl/g、6%  
 であった。

## 【0079】実施例27

1リットルのオートクレーブに乾燥トルエン400m  
 l、トリイソブチルアルミニウム0.6ミリモル、ビス  
 （シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム0.0  
 15ミリモルを装填し、攪拌後、テトラ（ペンタフルオ  
 ロフェニル）硼酸フェロセニウム0.045ミリモル、  
 ノルボルネン200ミリモルを加え、50℃、エチレン  
 圧5kg/cm<sup>2</sup>で0.5時間重合したところ、65g  
 の共重合体を得られた。重合活性、ノルボルネン含量、  
 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ48kg/gZr、8モル  
 %、2.30dl/g、5%であった。

## 【0080】実施例28

実施例24において、ビス（シクロペンタジエニル）ジ  
 ベンジルジルコニウム、テトラ（ペンタフルオロフェニ  
 ル）硼酸フェロセニウムをそれぞれ0.015ミリモル  
 用いた以外は同じ条件で重合を行なったところ、84g  
 の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、  
 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ62kg/gZr、6モル  
 %、2.13dl/g、6%であった。

## 【0081】実施例29

実施例27においてビス（シクロペンタジエニル）ジク  
 ロロジルコニウムに代えてビス（シクロペンタジエニ  
 ル）モノクロモノヒドリドジルコニウムを用いた以外  
 は同じ条件で重合を行なったところ、62gの共重合体  
 を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化  
 度はそれぞれ45kg/gZr、8モル%、2.34d  
 l/g、5%であった。

## 【0082】実施例30

実施例16においてビス（シクロペンタジエニル）ジメ  
 チルジルコニウムに代えて（シクロペンタジエニル）ト  
 リメチルジルコニウムを用いた以外は同じ条件で重合  
 を行なったところ、68gの共重合体を得た。重合活性、  
 ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ25k  
 g/gZr、7モル%、2.22dl/g、6%であつ

た。

## 【0083】実施例31

実施例22においてビス（ペンタメチルシクロペンタジ  
 エニル）ジメチルジルコニウムに代えてテトラベンジル  
 ジルコニウムを用いた以外は同じ条件で重合を行なった  
 ところ、50gの共重合体を得た。重合活性、ノルボル  
 ネン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ18kg/gZ  
 r、6モル%、2.50dl/g、8%であった。

## 【0084】実施例32

実施例16においてテトラ（ペンタフルオロフェニル）  
 硼酸フェロセニウムに代えてテトラ（ペンタフルオロフ  
 ェニル）硼酸銀を用いた以外は同様に重合を行なったと  
 ころ、48gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネ  
 ン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ18kg/gZ  
 r、7モル%、1.94dl/g、6%であった。

## 【0085】実施例33

実施例16においてノルボルネンの代わりに1, 4,  
 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8  
 a-オクタヒドロナフタレン100ミリモルを用いた以  
 外は同じ条件で重合を行なったところ、35gの共重合  
 体を得た。重合活性、環状オレフィン含量、 $[\eta]$ 、結  
 晶化度はそれぞれ13kg/gZr、5モル%、1.5  
 7dl/g、9%であった。

## 【0086】実施例34

実施例33においてビス（シクロペンタジエニル）ジメ  
 チルジルコニウムに代えてジメチルシリレンビス（シク  
 ロペンタジエニル）ジメチルジルコニウムを用い、重合  
 時間を4時間に代えた以外は同じ条件で重合を行なった  
 ところ、14gの共重合体を得た。重合活性、環状オレ  
 フィン含量、 $[\eta]$ 、結晶化度はそれぞれ5kg/gZ  
 r、39モル%、1.61dl/g、0%であった。

## 【0087】実施例35

1リットルのオートクレーブに乾燥トルエン400m  
 l、トリイソブチルアルミニウム0.6ミリモル、テト  
 ラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム0.  
 03ミリモル、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチル  
 ジルコニウム0.03ミリモル、ノルボルネン230ミ  
 リモルを装填し、50℃でプロピレン2kg/cm<sup>2</sup>を  
 導入し、エチレンを全圧が5kg/cm<sup>2</sup>になるよう連  
 続的に供給し、1時間重合したところ、41gの共重合  
 体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ 、結晶  
 化度はそれぞれ15kg/gZr、7モル%、1.47  
 dl/g、0%であった。

## 【0088】実施例36

1リットルのオートクレーブに乾燥トルエン400m  
 l、トリイソブチルアルミニウム0.6ミリモル、ビス  
 （シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム0.0  
 05ミリモルを装填し、攪拌後、テトラ（ペンタフルオ  
 ロフェニル）硼酸ベンジル（4-シアノ）ピリジニウム  
 0.01ミリモル、ノルボルネン200ミリモルを加

え、90℃、エチレン圧9Kg/cm<sup>2</sup>で0.5時間重合したところ、33gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ72Kg/gZr、6モル%、2.01dl/gであった。

#### 【0089】実施例37

実施例36において、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（4-シアノ）ピリジニウムの代わりにテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノ）ピリジニウムを用いた以外は、実施例36と同様に重合を行ったところ、15gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ33Kg/gZr、5モル%、2.34dl/gであった。

#### 【0090】実施例38

実施例36において、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（4-シアノ）ピリジニウムの代わりにテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸（テトラフェニルボルフィンマンガン）を用いた以外は、実施例36と同様に重合を行ったところ、58gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ127Kg/gZr、6モル%、1.95dl/gであった。

#### 【0091】実施例39

1リットルのオートクレーブに乾燥ヘキサン400mlを装填し、これにトルエン10ml、トリイソブチルアルミニウム0.6ミリモル、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム0.006ミリモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.006ミリモルを予め混合して調製した触媒溶液を添加し、攪拌後、ノルボルネン200ミリモルを加えて90℃、エチレン圧5Kg/cm<sup>2</sup>で0.4時間重合したところ、10gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ18Kg/gZr、16モル%、0.42dl/gであった。

#### 【0092】実施例40

実施例39において、乾燥ヘキサン400mlの代わりにヘキサン200mlとトルエン200mlとの混合溶媒を用いた以外は、実施例39と同様に重合を行ったところ、59gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ108Kg/gZr、4.2モル%、1.14dl/gであった。

#### 【0093】実施例41

実施例39において、乾燥ヘキサンの代わりに乾燥シクロヘキサンを用い、かつビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウムを0.03ミリモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムを0.03ミリモルとした以外は、実施例39と同様に重合を行ったところ、67gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ24Kg/gZr、7.2モル%、1.26dl/gであった。

#### 【0094】実施例42

実施例16において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにトリメチルアルミニウムを、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウムの代わりにビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウムを、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウムの代わりにテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムをそれぞれ用いた以外は、実施例16と同様に重合を行なったところ、33gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ12Kg/gZr、10モル%、2.00dl/gであった。

#### 【0095】実施例43

実施例42において、トリメチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウムを用いた以外は、実施例42と同様に重合を行なったところ、17gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ6.2Kg/gZr、10モル%、1.92dl/gであった。

#### 【0096】実施例44

1リットルのオートクレーブに乾燥トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム0.4ミリモル、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム0.003ミリモルを装填し、攪拌後、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム0.006ミリモル、ノルボルネン260ミリモルを加え、90℃、エチレン圧6Kg/cm<sup>2</sup>で0.5時間重合したところ、57gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ208Kg/gZr、7.9モル%、1.13dl/gであった。

#### 【0097】実施例45

実施例42において、トリメチルアルミニウムの代わりにメチルアルミノキサンを用いた以外は、実施例42と同様に重合を行ったところ、53gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ19Kg/gZr、8モル%、1.83dl/gであった。

#### 【0098】実施例46

1リットルのオートクレーブに乾燥トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム0.6ミリモル、ビス（シクロペンタジエニル）ジヒドリドジルコニウム0.002ミリモルを装填し、攪拌後、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム0.004ミリモル、ノルボルネン200ミリモルを加え、90℃、エチレン圧7Kg/cm<sup>2</sup>で0.5時間重合を行なったところ、48gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ263Kg/gZr、4.7モル%、1.46dl/gであった。

#### 【0099】実施例47

実施例42において、トリメチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウム、ビス（シクロペンタジ



エニル) ジクロロジルコニウムの代わりにビス(シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウムを用いた以外は、実施例42と同様にして重合を行ったところ、31gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ11Kg/gTi、3.6モル%、1.83dl/gであった。

#### 【0100】実施例48

実施例42において、トリメチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウム、ノルボルネンの代わりに5-メチルノルボルネンを用いた以外は、実施例42と同様にして重合を行ったところ、38gの共重合体を得た。重合活性、環状オレフィン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ14Kg/gZr、7モル%、1.97dl/gであった。

#### 【0101】実施例49

実施例48において、5-メチルノルボルネンの代わりに5-ベンジルノルボルネンを用いた以外は、実施例48と同様にして重合を行ったところ、13gの共重合体を得た。重合活性、環状オレフィン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ4.8Kg/gZr、1.1モル%、2.15dl/gであった。

#### 【0102】実施例50

実施例42において、トリメチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウム、エチレンの代わりにプロピレンを用いた以外は、実施例42と同様にして重合を行ったところ、17gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ6.2Kg/gZr、6.4モル%、0.62dl/gであった。

#### 【0103】実施例51

1リットルのオートクレーブに乾燥トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム0.6ミリモル、ビス(シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム0.006ミリモルを装填し、攪拌後、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム0.006ミリモル、ノルボルネン200ミリモルを加え、70℃、エチレン圧9.5Kg/cm<sup>2</sup>で0.5時間重合を行なったところ、53gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ97Kg/gZr、5モル%、1.43dl/gであった。

#### 【0104】実施例52

実施例51において、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウムを0.012ミリモル用いた以外は、実施例51と同様にして重合を行なったところ、97gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ177Kg/gZr、5モル%、1.45dl/gであった。

#### 【0105】実施例53

実施例51において、トリイソブチルアルミニウムを1.8ミリモル用いた以外は、実施例51と同様にして重合を行なったところ、78gの共重合体を得た。重合

活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ143Kg/gZr、4モル%、1.67dl/gであった。

#### 【0106】実施例54

実施例39において、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウムを0.012ミリモル用い、エチレン圧を30Kg/cm<sup>2</sup>として10分間重合を行なった以外は、実施例39と同様にして重合を行なったところ、78gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ143Kg/gZr、3モル%、1.39dl/gであった。

#### 【0107】実施例55

実施例54において、重合温度を130℃にした以外は、実施例54と同様にして重合を行なったところ、12gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ22Kg/gZr、4モル%、1.65dl/gであった。

#### 【0108】実施例56

##### (1) 触媒溶液の調製

2リットルのガラス製容器に乾燥トルエン500ml、トリイソブチルアルミニウム10ミリモル、ビス(シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム0.2ミリモル、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム0.3ミリモルを加え、触媒溶液とした。

##### (2) 連続重合

2リットルの連続重合用オートクレーブに乾燥トルエン1リットル、(1)で調製した触媒溶液90ml、ノルボルネン360ミリモルを予め装填し、90℃、エチレン圧5Kg/cm<sup>2</sup>で0.5時間重合を行った。その後、トルエンを毎時1リットル、触媒溶液を毎時90ml、ノルボルネンを毎時360ミリモルの速度で供給すると共に、重合器下部から重合器内の重合液をその量が常に1リットルとなるように連続的に抜き出した。また、重合器内のエチレン分圧が常に5Kg/cm<sup>2</sup>となるように連続的にエチレンを供給すると共に、重合器の温度を90℃に保持した。その結果、毎時158gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ48Kg/gZr、5モル%、1.64dl/gであった。

#### 【0109】実施例57

実施例50において、ビス(シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウムの代わりにエチレンビス(インデニル) ジクロロジルコニウムを用いた以外は、実施例50と同様にして重合を行ったところ、23gの共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$ はそれぞれ8Kg/gZr、7モル%、0.76dl/gであった。

#### 【0110】実施例58

実施例50において、ビス(シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウムの代わりにイソプロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル) ジクロロジルコニ



ウムを用いた以外は、実施例 50 と同様にして重合を行ったところ、21 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 8 Kg/g Zr、6.8 モル%、0.54 dl/g であった。

#### 【0111】実施例 59

1 リットルのオートクレーブに乾燥トルエン 400 ml、トリイソブチルアルミニウム 0.6 ミリモル、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム 0.003 ミリモルを装填し、攪拌後、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム 0.006 ミリモル、ノルボルネン 400 ミリモルを加え、90℃、エチレン圧 6 Kg/cm<sup>2</sup>、水素圧 2 Kg/cm<sup>2</sup> で 0.5 時間重合を行なったところ、8 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 29 Kg/g Zr、7 モル%、0.06 dl/g であった。

#### 【0112】実施例 60

実施例 16 において、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウムの代わりに(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウムの代わりにテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウムを用いた以外は、実施例 16 と同様にして重合を行なったところ、66 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 24 Kg/g Zr、8 モル%、2.34 dl/g であった。

#### 【0113】実施例 61

実施例 60 において、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウムの代わりに(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウムを用いた以外は、実施例 60 と同様にして重合を行ったところ、68 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 25 Kg/g Zr、6 モル%、2.51 dl/g であった。

#### 【0114】実施例 62

実施例 60 において、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウムの代わりに(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウムを用いた以外は、実施例 60 と同様にして重合を行ったところ、71 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 26 Kg/g Zr、7 モル%、2.47 dl/g であった。

#### 【0115】実施例 63

実施例 60 において、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウムの代わりに(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウムを用いた以外は、実施例 60 と同様にして重合を行ったところ 65 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 24 Kg/g Zr、6.5 モル%、2.68 dl/g であった。

#### 【0116】実施例 64

実施例 46 において、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウムの代わりにテトラベンジルジルコニウム 0.002 ミリモルを用いた以外は、実施例 46 と同様にして重合を行ったところ、62.7 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 344 g/g Zr、6.5 モル%、1.76 dl/g であった。

#### 【0117】実施例 65

実施例 64 において、テトラベンジルジルコニウムの代わりにテトラプトキシジルコニウム 0.002 ミリモルを用いた以外は、実施例 64 と同様にして重合を行ったところ、37.1 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 203 g/g Zr、5.5 モル%、1.89 dl/g であった。

#### 【0118】実施例 66

実施例 64 において、テトラベンジルジルコニウムの代わりにテトラクロロジルコニウム 0.002 ミリモルを用いた以外は、実施例 64 と同様にして重合を行ったところ、69.1 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 379 g/g Zr、5.5 モル%、1.71 dl/g であった。

#### 【0119】実施例 67

実施例 51 において、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムの代わりにビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウムの代わりにトリ(ペンタフルオロフェニル)硼素を用いたこと以外は、実施例 51 と同様にして重合を行なったところ、12 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 22 Kg/g Zr、8 モル%、1.64 dl/g であった。

#### 【0120】比較例 6

窒素雰囲気下において、1 リットルのオートクレーブにトルエン 400 ml、エチルアルミニウムセスキクロライド (Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub> 8 ミリモル、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl 0.8 ミリモル、ノルボルネン 130 ミリモルを加え、40℃に昇温したのち、エチレン分圧が 3 Kg/cm<sup>2</sup> になるように連続的にエチレンを投入しつつ、60 分間反応を行った。収量は 6.16 g であった。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 0.15 Kg/g V、1.2 モル%、1.20 dl/g であった。

#### 【0121】実施例 68

実施例 34 において、エチレン圧を 4 Kg/cm<sup>2</sup>、重合温度を 70℃にしたこと以外は、実施例 34 と同様にして重合を行なったところ、17 g の共重合体を得た。重合活性、ノルボルネン含量、 $[\eta]$  はそれぞれ 6.2 Kg/g Zr、57 モル%、1.47 dl/g であった。

#### 【0122】実施例 69

500mlのガラス製容器に乾燥トルエン30ml、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、ニッケルビス(アセチルアセトナート)25マイクロモル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム25マイクロモル、ノルボルネン500ミリモルを加え、50℃で1時間重合反応を行なったところ、9.58gの共重合体を得た。重合活性は6.53Kg/gNiであった。Mwは1,210,000、Mw/Mnは2.37であった。

#### 【0123】実施例70

実施例16において、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウムの代わりにテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム0.03ミリモルを用いたこと以外は、実施例16と同様に重合を行なったところ、26.4gの共重合体を得た。重合活性は10kg/gZrであった。共重合体のノルボルネン含量は7.0モル%、極限粘度 $[\eta]$ は3.94dl/gであった。DSC(降温測定)によりこの共重合体の結晶化温度の測定を行なった。結果を図2に示す。測定は、パーキンエルマー社製7シリーズのDSCによって、10℃/分で150℃まで昇温し、60秒保持後、10℃/分で-50℃まで降温して行なった。

#### 【0124】比較例7

窒素雰囲気下において1リットルのオートクレーブにトルエン400ml、エチルアルミニウムセスキクロライド(A1(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl)<sub>3</sub>8ミリモル、VO(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>0.8ミリモル、ノルボルネン130ミリモルを加え、40℃に昇温したのち、エチレン分圧が7Kg/cm<sup>2</sup>になるように連続的にエチレンを導入しつつ180分間反応を行なった。反応終了後、重合体溶液を1リットルのメタノール中に投入して重合体を析出させ、濾取、乾燥した。これにより、ノルボルネン含量が6.8モル%、極限粘度 $[\eta]$ が3.28dl/gの共重合体35.9gを得た。重合活性は0.88kg/gVであった。この共重合体のDSC降温測定を上記と同様に行なった。結果を図3に示す。図2と図3との比較から、本発明方法によって得られた共重合体はDSC(降温測定)による結晶化ピークにおいてメインピークの高温側にサブピークを有し、公知の触媒系で得られる共重合体とは異なる物性の樹脂であることが分かる。

#### 【0125】実施例71

(1)テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムの調製

実施例1と同様にしてテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム12.8モルを調製し、これを1280mlのトルエンに懸濁して触媒溶液とした。

(2)ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムの調製

50mlの脱水テトラヒドロフランに1.73g(9.

19ミリモル)のジシクロペンタジエニルジメチルシランを溶解し、これに1.55モル/リットルのブチルリチウム/ヘキサン溶液12.0ml(18.6ミリモル)を、-75℃に冷却しつつ、1時間にわたって滴下した。30分間攪拌した後、0℃まで昇温した。これに、四塩化ジルコニウム2.14g(9.18ミリモル)を50mlの脱水テトラヒドロフランに溶解した液を、1時間にわたって滴下した後、室温で終夜攪拌した。50℃で2時間加温した後、溶媒を留去し、固形物を冷ペンタン少量で洗浄した。塩化メチレンで抽出した後、濃縮再結晶を行い、2.20g(6.31ミリモル)のジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムを得た(ref.:Inorg.Chem.,第24巻,第2539頁(1985))。これを631mlのトルエンに懸濁し触媒溶液とした。

【0126】(3)ノルボルネン・エチレンの共重合窒素置換した500mlのガラス製オートクレーブに、トルエン200mlとトリイソブチルアルミニウム1.0ミリモルを加え、次いでこれに上記(2)で得られたジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム10マイクロモルおよび上記(1)で得られたテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム10マイクロモルを加えた。続いて、ノルボルネン22ミリモルを加え、50℃に昇温した後、エチレンガスを40リットル/hで流通させ、常圧で1時間重合を行った。重合は、均一な溶液状態で進行した。反応終了後、反応溶液を1リットルの塩酸性メタノールに投入し、共重合体を析出させ、次いで触媒成分を分解除去し、洗浄乾燥することにより、共重合体1.47gを得た。重合活性は1.6Kg/gZrであった。共重合体のノルボルネン含量は68モル%、極限粘度 $[\eta]$ は0.3dl/g、ガラス転移温度(Tg)は182℃、軟化温度(TMA)は175℃、シートの全光線透過率は94.0%、ヘイズは3.2%であった。

#### 【0127】実施例72

実施例71の(3)において、ノルボルネンの使用量を44ミリモルに変えたこと以外は、実施例71の(3)と同様にして、共重合体1.64gを得た。重合活性は1.8Kg/gZrであった。得られた共重合体のノルボルネン含量は74モル%、極限粘度 $[\eta]$ は0.49dl/g、ガラス転移温度(Tg)は199℃、TMAは190℃、シートの全光線透過率は94.5%、ヘイズは3.0%であった。

#### 【0128】実施例73

実施例71の(3)において、ノルボルネンの使用量を33ミリモルに変えたこと以外は、実施例71の(3)と同様にして、共重合体2.44gを得た。重合活性は2.7Kg/gZrであった。得られた共重合体のノルボルネン含量は72モル%、極限粘度 $[\eta]$ は0.50dl/g、ガラス転移温度(Tg)は193℃、TMA

は185℃であった。また、引張強度は260Kg/cm<sup>2</sup>、伸びは1%、引張弾性率は29,000Kg/cm<sup>2</sup>、全光線透過率は93%、ヘイズは3%であった。

#### 【0129】実施例74

(1) ジメチルシリレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウムの調製

実施例71の(2)において、ジシクロペンタジエニルジメチルシランの代わりにジインデニルジメチルシラン2.65g(9.2)ミリモルを用いた以外は、実施例71の(2)と同様にして、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム0.61g(1.36ミリモル)を得た(ref.:Angew.Chem.Int.Ed.Engl.,第28巻,第1511頁(1989))。これを136mlのトルエンに懸濁し、触媒溶液とした。

(2) ノルボルネン・エチレンの共重合

実施例71の(3)において、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムの代わりに、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウムを10マイクロモル用い、かつ、ノルボルネンの使用量を66ミリモルとしたこと以外は、実施例71の(3)と同様にして、共重合体3.38gを得た。重合活性は3.7Kg/gZrであった。得られた共重合体のノルボルネン含量は67モル%、極限粘度[η]は1.4dl/g、ガラス転移温度(Tg)は176℃、TMAは168℃、シートの全光線透過率は94.0%、ヘイズは3.1%であった。

#### 【0130】実施例75

実施例74の(2)において、ノルボルネンの使用量を100ミリモルとしたこと以外は、実施例74の(2)と同様にして、共重合体2.88gを得た。重合活性は3.2Kg/gZrであった。得られた共重合体のノルボルネン含量は72モル%、極限粘度[η]は1.2dl/g、ガラス転移温度(Tg)は205℃、TMAは195℃であった。

#### 【0131】比較例8

実施例71の(3)において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにエチルアルミニウムセスキクロリド(A1(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>)のトルエン溶液(1モル/リットル)を1.0ml(1.0ミリモル)用いると共に、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムの代わりにVO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>のトルエン溶液(1モル/リットル)を0.25ml

(0.25)ミリモル用い、さらに、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムを使用せず、かつノルボルネンの使用量を100ミリモルとしたこと以外は、実施例71の(3)と同様にして、共重合体1.38gを得た。重合活性は0.11Kg/gZrであった。得られた共重合体のノルボルネン含量は48モル%、極限粘度[η]は1.2dl/g、ガラス転移

温度(Tg)は104℃、TMAは98℃であった。

#### 【0132】実施例76

実施例46において、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウムの代わりに(3,5-ジメチルフェノキシ)トリクロロジルコニウム0.002ミリモルを用いた以外は、実施例46と同様にして重合を行ったところ、53.7gの共重合体を得た。重合活性は295kg/gZrであった。共重合体のノルボルネン含量は4.9モル%、極限粘度[η]は1.88dl/gであった。

#### 【0133】参考例1

実施例13において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにメチルアルミノキサラン2.0ミリモルを使用し、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムを使用しなかったこと以外は、実施例13と同様に重合を行なったところ、0.96gの共重合体を得た。重合活性は1.05kg/gZrであった。得られた共重合体の極限粘度[η]は2.32dl/g、ノルボルネン含量は11.5モル%であった。

#### 【0134】参考例2

実施例27において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにメチルアルミノキサラン3.0ミリモルを使用し、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウムを使用しなかったこと以外は、実施例27と同様に重合を行なったところ10.4gの共重合体を得た。重合活性は7.4kg/gZrであった。得られた共重合体の極限粘度[η]は2.19dl/g、ノルボルネン含量は8.5モル%であった。

#### 【0135】

【発明の効果】以上説明したように、本発明で用いる触媒は、環状オレフィンの単独重合又は環状オレフィンとα-オレフィンとの共重合において、優れた重合活性を示す。特に、有機アルミニウム化合物(C)を用いた触媒は、少量の有機アルミニウム化合物の使用によって非常に高い重合活性を示す。したがって、本発明製造方法によれば、大量の有機金属化合物を用いることなく、脱灰工程を省略して、環状オレフィンが開環することなく重合した環状オレフィン単独重合体又は環状オレフィン・α-オレフィン共重合体を効率良く製造することができる。また、共重合体の製造においては、ランダム性が高く、優れた物性を有する樹脂を製造することができる。

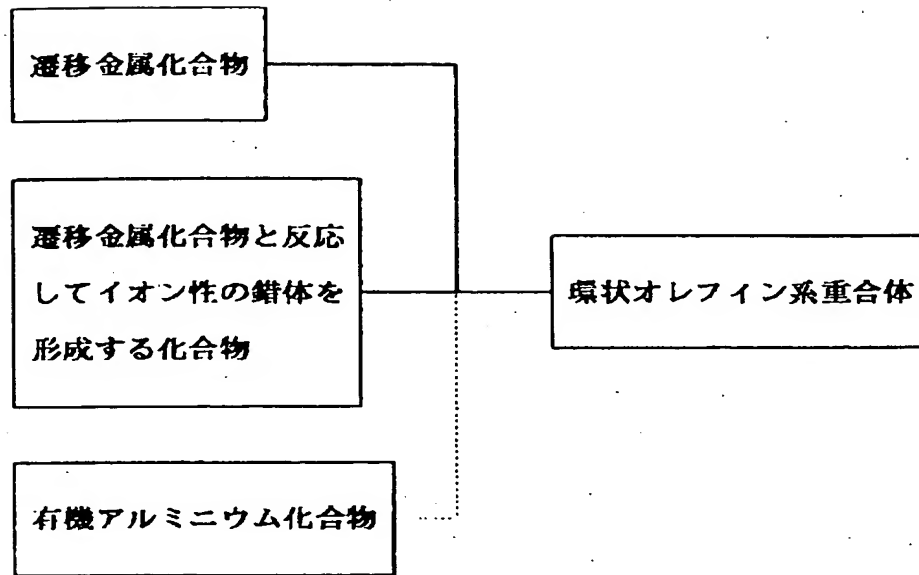
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明製造方法を示すフローチャートである。

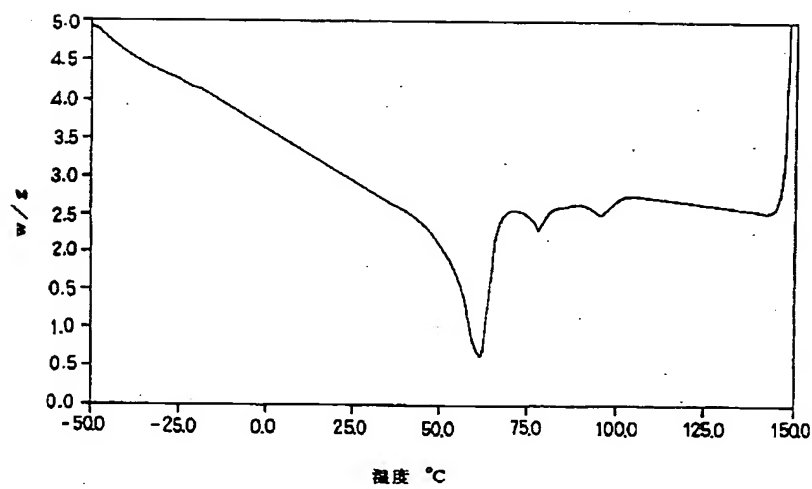
【図2】実施例70の共重合体のDSC(降温測定)チャートである。

【図3】比較例7の共重合体のDSC(降温測定)チャートである。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

